

L4 ANSWER 335 OF 561 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
AN 117:54763 CA
ED Entered STN: 08 Aug 1992
TI Aluminum hydroxide-containing cement
compositions for extrusion
IN Sakota, Hiromi; Ninomya, Takashi; Kusano, Kunio
PA Sekisui Kagaku Kogyo K. K., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC ICM C04B028-04
ICS B28B003-20; C04B014-04; C04B014-16; C04B014-38; C04B016-06;
C04B016-08; C04B018-08; C04B018-24; C04B022-06; C04B024-38
CC 58-3 (Cement, Concrete, and Related Building Materials)
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04089340	A2	19920323	JP 1990-204416	19900731
PRAI	JP 1990-204416		19900731		

AB The compns., comprising cement, reinforcing fibers, fibrous water-absorbent, and thickener, contain Al(OH)₃ 0.5-50, elastic lightwt. aggregate having particle size 1 to $\sqrt{5}$ mm 0.1-20, and inorg. lightwt. aggregate 0-100 wt. parts (per 100 wt. parts cement) to give asbestos-free, fire-resistant, high-strength, lightwt., rapid-setting mortar. A compn., consisting of portland cement 100, Higilite H-10 10, expanded styrene beads 1, Coal Floater CFB (fly ash balloons) 10, polypropylene fibers 2, cellulose pulp (fibrous water-absorbent) 2, Me cellulose 1, SiO₂ powder 10, and water 42 wt. parts, was extruded and cured at 70.degreee. (100% humidity) for 12 h to give fire- and impact-resistant mortar having bulk d. 1.6, bending strength 150 kg/cm².

ST lightwt aggregate aluminum hydroxide mortar extrusion

IT Mortar

(aluminum hydroxide-contg., lightwt. extrudable, compns. for, for fire resistance and strength)

IT Shirasu (soil)

RL: USES (Uses)
(compns. contg. aluminum hydroxide and, extrusion of, for fire-resistant lightwt. mortar)

IT Ashes (residues)

(fly, compns. contg. aluminum hydroxide and,

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-144949

⑤Int.Cl.⁵

C 04 B 28/04
 B 28 B 3/20
 C 04 B 14/04
 14/38
 24/26
 24/38
 //C 04 B 28/04
 14:04
 14:38
 14:46
 24:26
 24:38

識別記号

庁内整理番号

K 2102-4G
 Z 7224-4G
 Z 2102-4G
 Z 2102-4G
 E 2102-4G
 D 2102-4G
 2102-4G
 2102-4G
 2102-4G
 2102-4G
 2102-4G
 2102-4G

⑩公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑪発明の名称 無石綿系セメント押出成形用混和剤

⑪特 願 平2-267855

⑪出 願 平2(1990)10月4日

⑪発明者 下村 忠昭 京都府京都市山科区東野竹田10-30

⑪発明者 足立 誠次 京都府京都市下京区梅小路高畠町18

⑪出願人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

明細書

1. 発明の名称

無石綿系セメント押出成形用混和剤

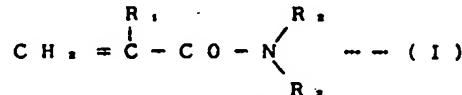
2. 特許請求の範囲

(1) 石綿を含まない繊維性物質、セメント、骨材を主成分とするセメント押出成形用として、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体(A)と水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマー(B)から構成され、且つ(A)の量が95~50重量%、(B)の量が5~50重量%であることを特徴とする無石綿系セメント押出成形用混和剤。

(2) 前記水溶性又は水分散性セルロース誘導体が、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースおよびヒドロキシアルキルセルロースから選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の無石綿系セメント押出成形用混和剤。

(3) 前記水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマーが、

一般式、



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、R₂及びR₃は水素原子又は低級アルキル基を示すが、R₂およびR₃が同一または夫々異なった低級アルキル基を示しても良い。)

で表わされる化合物99.9~80モル%。

一般式、



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、M₁は水素原子、アルカリ金属又はNH₃を示す。)

で表わされる化合物0.1~20モル%を重合して得られる共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25°Cで1~15cPの範囲にあるアクリル系ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の無石綿系セメント押出成形用混和剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、無石綿系（ノンアスペスト系）セメント押出成形用混和剤に関するものである。即ちセメント質材料、石綿を含まない繊維補強材、骨材等を主成分として、押出成形法により製造されるセメント押出成形品用混和剤に関するものである。

【従来の技術】

従来のセメント質材料その他を主成分とする水混練物を押出成形する方法に関するものは、例えば、石綿、セメントの水混練物を押出す場合、特に問題となることはダイスにかかる押出圧力により水混練物の保水性が悪いため、脱水現象を起こし押出し不能となる。

従来、この脱水現象を防止するために、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド等のハイドロ変性剤が知られている。（例えば特公昭43-7134号公報）

更に従来の押出成形工程においては、従来のスレートと同様、石綿使用が不可欠とされていたが、石綿は健康に害を与える恐れがあるとして、米国をはじめ、ヨーロッパ各国では使用が禁止され、わが国でも規制される方向にある。従って、現在では前記押出成形品においても、アスペストを使用しない、いわゆるノンアスペストシステムの検討が行なわれている。

このようなノンアスペスト処方では、前記したセメント押出成形品用混和剤では機能が著しく低下して、押出圧力が上昇し、且つ押出成形品の表面平滑性が不良となり押出作業性が極めて悪化するという欠点を有している。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題点を解決すべく試験研究の結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明は、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体(A)と水溶性又は水分散性の特定のアクリル系ポリマー(B)からなり、(A)の量が95～50重量%、(B)の量が5～50重量%であること

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エチレンオキサイド重合体(PEO)、アクリルアミド重合体等の合成水溶性高分子は、保水機能が少なく、多くの使用量を必要とし、且つ曳糸性を有するため、押出成形時のダイス出口に於いて弹性膨張し、所望の断面形状が得られない欠点を有しているが、ポリアクリルアミドの場合には滑り性に特に優れ、添加剤として特異な効果が期待される。

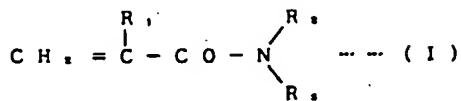
一方メチルセルロース、ハイドロエチルセルロースの様なセルロース誘導体は保水性に優れ特にメチルセルロースはセメント系材料の押出成形に可塑化剤として広く用いられている。しかも之等はポリアクリルアミドの如き曳糸性がなく、押出用混練物に弹性を与えないが、メチルセルロースの場合は粘着性が大きく滑り性、離形性に劣り、又ハイドロエチルセルロースの場合は、界面活性能が劣り、セメントに対する分散力が欠けており、いずれも押出作業性が悪いという難点がある。

を特徴とする無石綿系セメント押出成形用混和剤である。水溶性又は水分散性セルロース誘導体(A)としては、例えばアルキルセルロース(メチルセルロース、エチルセルロース等 D.S=1.0～2.2)、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース(メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等 D.S=1.0～2.5、M.S=0.05～2.5)、ヒドロキシアルキルセルロース(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等 M.S=1.5～4.5)之等セルロース誘導体のうち好ましくは、メチルセルロース(MC)、メチルヒドロキシプロピルセルロース(MHPC)、メチルヒドロキシエチルセルロース(MHEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)、およびヒドロキシエチルセルロース(HEC)でありその2%水溶液は、20℃で回転粘度計による値が500c.p～150,000c.p、より好ましくは3000c.p～100,000c.pの範囲のものである。

（手段を構成する要件）

一方本発明に使用する水溶性、又は水分散性のアクリルポリマー(B)としては、下記【I】、【II】からなる共重合体である。

即ち一般式、



(式中 R_1 は水素原子、又はメチル基を示し、 R_2 、 R_3 は水素原子又は低級アルキル基を示すが、 R_2 及び R_3 が同一または夫々異なった低級アルキル基を示しても良い) で表わされる化合物としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、

又一般式、



クス系内の溶解性が悪くなり、又 80 モル%以下の場合は(一般式(II)で示される化合物は 20 モル%以上)凝集が起り押出性に支障を来たす結果となる。

又、本発明の押出成形用混和剤の(B)成分である前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)の共重合体の0.2%塩溶液の回転粘度計による25℃での粘度は1~1.5 c.p. であるが、1 c.p. 以下の場合は粘度が不足して、押出成形物の保形性等が低下する。

一方 1.5 c.p. 以上の場合は、マトリックス系に凝集がみられ、その結果満足な押出成形物が得られなくなる。

次に本発明混和剤の使用方法の例を示せば以下の通りである。すなわち、セメント系材料、繊維質材料、骨材、および本発明混和剤又必要に応じて減水剤等をニーダー型ミキサーなどでドライブレンドしたのち、水を加え混練機により水混練物をつくり、真空押出成形機と、その先端にとりつけたダイスを通して、水混練物を所望の形に押出成形される。

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 M_1 は水素原子、アルカリ金属又は NH_3 を示す) で表わされる化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム等が挙げられる。又共重合体が水溶性あるいは水分散性をそこなわない限り、Ca 塩、Mg 塩等の单置体を用いても良い。

之等一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)の化合物の共重合方法は、例えばレドックス系やアゾ系の開始剤を使用した熱重合方法や、紫外線による光重合方法などがあるが、本発明はそれ等の方法に限定されるものではない。

次に一般式(Ⅰ)及び(Ⅱ)で示される化合物の配合モル比について述べる。

一般式(Ⅰ)で示される化合物は 99.9~80 モル%、又一般式(Ⅱ)で示される化合物は 0.1~20 モル% であり、一般式(Ⅰ)で示される化合物が 99.9 モル% 以上の場合は(一般式(Ⅱ)で示される化合物は 0.1 モル% 以下)、押出し用マトリッ

押出された押出成形品は切断機などを用いて所望の長さに切断したあと室温、蒸気養生又は、オートクレーブ養生などで養生後製品とする。

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

実施例 (部は重量基準を示す)

表 1 に示す配合組成の原料を混合して、水混練り物を作り、30 mm のシリンダーを持った真押出成形機とその先端にとりつけた 6 mm × 6.2 mm の中空形状となっているダイスを通して押出成形した。それらの結果を第 2 表、第 3 表、及び第 4 表に示した。

第 1 表 単位重量部

セメント	100
珪砂	25
ロックウール	8
繊維性補強材 (ノンアスベスト)	3
混和剤	1.0 ~ 2.0

第 2 表

単位重量部

	1	2	3	4	5	6	7	8
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強材	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形状	○	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm ²	303	320	325	310	314	—	—	—

【注】セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース(回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度30000c.p.)を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド【一般式(I)】、アクリル酸ソーダ【一般式(II)】の配合モル比が(I)/(II)=9/10の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で8c.p.のものを示す。
又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン結合物の塩を意味する。

第3表

単位重量部

	9	10	11	12	13	14	15	16
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
織維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形 状	○	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm ²	303	320	325	318	318	—	—	—

【注】セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース（回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度30000cp）を使用し、アクリル系ポリマーは、N、N-ジメチルアクリルアミド【一般式(I)】、アクリル酸ソーダ【一般式(II)】の配合モル比が(I)/(II)=96/4の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で5cpのものを示す。又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン結合物の塩を意味する。

第4表

単位重量部

	17	18	19	20	21	22	23	24
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
織維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形 状	△	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm ²	295	305	312	308	303	—	—	—

【注】セルロース誘導体は、メチルセルロース（回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度20000cp）を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド【一般式(I)】、アクリル酸ソーダ【一般式(II)】の配合モル比が(I)/(II)=95/5の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で12cpのものを示す。又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン結合物の塩を意味する。

手続補正書

平成 2年 1月 8日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成 2年 特許第 267855 号

2. 発明の名称

無石綿系セメント押出成形用混和剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 京都市下京区西七条東久保町55
 (350) 第一工業製薬株式会社
 代表者 杉山友男



4. 補正命令の日付

自発補正



5. 補正により増加する請求項の数

なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、
 明細書の特許請求の範囲の欄

7. 補正の内容

本願を原明細書に基づき、次の通り補正する。

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第7頁、2行目、

『アクリルポリマー (B)』とあるを、

『アクリル系ポリマー (B)』と訂正する。

(3) 同第7頁、10行～同13行目、

『(式中 R₁ は水素原子、またはメチル基を示し、R₂、R₃ は水素原子または低級アルキル基を示すが、R₂ 及び R₃ が同一または夫々異なった低級アルキル基を示しても良い)』とあるを、

『(式中 R₁ は水素原子、またはメチル基を示し、R₂、R₃ は水素原子または低級アルキル基を示すが、R₂ 及び R₃ は夫々異なっても良い)』と訂正する。

(4) 同第8頁、最終行目、

『...る化合物は0.1モル%未満)』とある

を、

『...る化合物は0.1モル%未満)』と訂正する。

(5) 同第9頁、6行目、

『前記一般式 (I)、(II) の共重合体』とあるを、

『前記一般式 (I) と (II) の共重合体』と訂正する。

(6) 同第10頁、10行～同11行目、

『直押出成形機』とあるを、

『真空押出成形機』と訂正する。

(7) 同第13頁の『第3表』を次頁の通り補正する。

以上

第3表

単位重量部

	9	10	11	12	13	14	15	16
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形狀	○	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm ²	303	313	320	311	318	—	—	—

【注】セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース(回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度300000cP)を使用し、アクリル系ポリマーは、N,N-ジメチルアクリルアミド(一般式(I))、アクリル酸ソーダ(一般式(II))の配合モル比が(I)/(II)=96/4の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で5c.Pのものを示す。
又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン結合物の塩を意味する。

別り 未氏

一般式、 R₁ R₂R₃

(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、R₂及びR₃は水素原子又は低級アルキル基を示すが、R₂およびR₃は夫々異なっても良い。)で表わされる化合物99.9~80モル%。

一般式、

R₄

I



(式中、R₄は水素原子又はメチル基を示し、M₁は水素原子、アルカリ金属又はNH₃を示す。)

で表わされる化合物0.1~20モル%を重合して得られる共重合体で、且つ4%塩化ナトリウム水溶液に溶解した該ポリマーの0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で1~15cPの範

『特許請求の範囲

(1) 石綿を含まない繊維性物質、セメント、骨材を主成分とするセメント押出成形用として、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体(A)と水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマー(B)から構成され、且つ(A)の量が95~50重量%、(B)の量が5~50重量%であることを特徴とする無石綿系セメント押出成形用混和剤。

(2) 前記水溶性又は水分散性セルロース誘導体が、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースおよびヒドロキシアルキルセルロースから選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の無石綿系セメント押出成形用混和剤。

(3) 前記水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマーが、

西にあるアクリル系ポリマーである特許請求の範
囲第1項記載の無石綿系セメント押出成形用混和
剤。』